

УДК 542.943, 546.06

## **Oxidation of Powder and Porous Compacts of $\text{TiB}_2$**

**Viktor V. Ivanov,  
Gennady E. Nagibin and Nadezda V. Sukhodoeva\***  
*Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 04.04.2017, received in revised form 04.07.2018, accepted 07.10.2018

*The oxidation behavior of powders and porous powder composites on the base of titanium diboride used as the material for wettable cathode in aluminium electrolysis cells has been investigated in different gaseous atmospheres (air, argon, reducing atmosphere). In air at 800-1270 K materials were fully oxidized from several hours to ten days. In soft oxidizing atmosphere (volume content of  $\text{O}_2$  less then 0,002%) the important degradation has been also observed. The oxidation of  $\text{TiB}_2$  during heat treatment under reducing gaseous atmosphere has been studied. The mass of samples increases regularly with formation of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiBO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , oxycarbid  $\text{TiCxOy}$ , graphite depending of temperature and time of oxidation. The long-term service of wettable cathode comparable with lifetime of aluminium electrolysis cells (5-8 years) requires to reduce risks of oxidizing degradation.*

*Keywords: oxidation, titanium diboride, air, argon, reductive atmosphere, aluminium electrolysis.*

Citation: Ivanov V.V., Nagibin G.E., Sukhodoeva N.V. Oxidation of powder and porous compacts of  $\text{TiB}_2$ , J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2018, 11(8), 989-998. DOI: 10.17516/1999-494X-0121.

## **Окисление порошков и пористых компактов $\text{TiB}_2$**

**В.В. Иванов, Г.Е. Нагибин, Н.В. Суходоева**  
*Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

*Рассмотрено окислительное поведение порошков и пористых порошковых композитов на основе диборида титана – материалов смачиваемых катодов в электролизе алюминия – в технологических газовых средах (воздух, аргон, атмосфера под углеродной постелью). В воздухе при 800-1270 К полное окисление происходит за время от нескольких часов до десятков суток. В слабоокислительной среде (аргон,  $\text{O}_2$  не более 0,002 %) также наблюдается*

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: suhodoevanadezda@gmail.com

*значительная окислительная деградация. Обнаружено явление окисления  $\text{TiB}_2$  при обжигах в защитной газовой среде под углеродной постелью (масса образцов закономерно возрастает, обнаруживаются продукты  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiBO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , оксикарбид  $\text{TiC}_x\text{O}_y$ , графит, содержание которых зависит от времени и температуры. Долговременная работа смачиваемого катода, сравнимая со сроком службы электролизера (5-8 лет), требует исключения рассмотренных деградационных рисков.*

*Ключевые слова: окисление, диборид титана, воздух, аргон, углеродная постель, электролиз алюминия.*

---

### Введение

Диборид титана ( $\text{TiB}_2$ ) – твердое, тугоплавкое соединение, имеющее техническое применение как функциональная основа материала смачиваемого катода для экологически безопасных технологий электролиза алюминия [1, 2]. Смачиваемые катодные материалы изготавливают в виде пористых (до 40 %) порошковых композитов на углеродной и/или алюмооксидной связке и обжигают обычно при температурах до 1270 К в защитной среде (азот и аргон с малой примесью кислорода или атмосфера под углеродной постелью) для предотвращения окисления  $\text{TiB}_2$ . Кроме того, газовая среда, аналогичная атмосфере под углеродной постелью, является обычно рабочей средой материала смачиваемого катода. Особенность работы смачиваемого алюминием катода состоит и в том, что часть катода может контактировать с воздухом. Поэтому есть риски окислительной деградации катодного материала как на стадии его приготовления, так и в процессе службы. Окисление  $\text{TiB}_2$  приводит к дальнейшей потере функциональных свойств катодного материала из-за растворения продуктов окисления в криолит-глиноземном электролите и жидком алюминии.

Диборид титана в виде плотной керамики обладает стойкостью против окисления в воздушной среде до 1270 К [3] за счет образования защитного слоя окалина, замедляющего процесс. Порошки и пористые композиты с развитой поверхностью в контакте с воздухом при температурах выше 700 К подвержены интенсивной окислительной деградации. Кинетические закономерности их окисления в воздухе исследовались [4-7], данные в значительной степени зависят от индивидуальных особенностей изучаемых объектов (дисперсность, морфология, примесный фон), и поэтому при применении образцов конкретного происхождения желательны сравнительные эксперименты.

Высокотемпературные взаимодействия с указанными защитными газовыми смесями практически не изучены. В то же время сравнительное изучение таких взаимодействий представляет практический интерес для оценки устойчивости катодных материалов и изделий на основе  $\text{TiB}_2$  к окислительной деградации в процессах их синтеза и эксплуатации, а также фундаментальное значение для интерпретации физико-химии происходящих процессов. В связи со сказанным есть веские основания для дальнейшего исследования этого вопроса.

### *Экспериментальная часть*

В исследовании использовали порошок  $\text{TiB}_2$ , произведенный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Частицы порошка фракции -44 мкм имеют вид поликристаллических сростков и осколков дробления с непостоянной формой и размерами

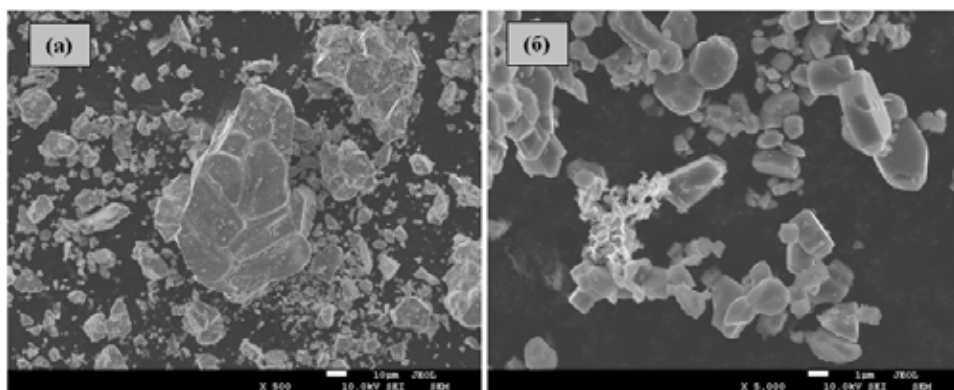


Рис. 1 СЭМ микроснимки порошков  $\text{TiB}_2$ : а – CBC, б – KTC

Fig. 1 SEM micrographs of the  $\text{TiB}_2$  powders; (a) – self-propagating high-temperature synthesis (SHS), (b) – carbothermal synthesis (CTS)

Таблица 1. Рентгеноспектральный анализ используемых порошков  $\text{TiB}_2$  (мас. %)

Table 1. Results of XRS analysis of the  $\text{TiB}_2$  powders (wt. %)

	$\text{TiB}_2^*$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SO}_2$	$\text{NiO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	W	P
CBC	99,2	0,0217	0,399	0,131	0,0145	0,0397	0,0291	0,0183	0,124	0,00456
KTC	98,8	0,414	0,138	0,335	0,186	0,0107	0,0184	-	-	0,0379

\* Титан представлен в форме  $\text{TiB}_2$  на основе рентгенодифракционных данных.

в широком диапазоне от единиц до 50-70 мкм (рис. 1а). В ряде опытов для сравнения был использован порошок карботермического синтеза (KTC), подобный [8]. Это более однородный порошок с размером основной доли частиц в диапазоне 1-4 мкм (рис. 1б). По результатам рентгенофазового анализа порошки состоят из фазы  $\text{TiB}_2$  без заметного количества посторонних фаз. Рентгеноспектральный анализ показал наличие ряда примесей, наиболее значимые из которых представлены в табл. 1.

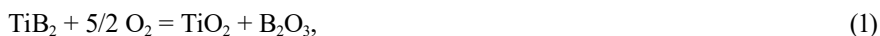
Микроснимки получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. Рентгеноспектральный анализ выполнен на спектрометре Axios Advanced (Panalytical). Образцы готовили прессованием таблеток из тонко растертого порошка. Оценку концентраций проводили по методу фундаментальных параметров. Порошковые дифракционные данные получены с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (Panalytical), снабженным графитовым монохроматором. Образец растирали в агатовой ступке и подготавливали методом прямой набивки кюветы. Условия съемки: диапазон от 5 до 90° по 2 $\theta$ , шаг 0.013°,  $\Delta t$  25с.

Термический анализ (термогравиметрия – ТГ и дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК) проводили на приборе Netzsch STA 449C Jupiter. Навеску порошка около 50 мг разравнивали по дну алундового тигля (внутренний диаметр 5 мм). Линейный нагрев осуществляли в потоке воздуха или аргона. Подаваемый воздух не сушили, относительная

влажность при комнатной температуре составляла около 60-70 %. При изотермических измерениях первоначальный нагрев до заданной температуры осуществляли в потоке аргона. После выхода на сегмент изотермы напускали воздух и проводили окисление в течение заданного времени.

Порошковые образцы формовали в стальных пресс-формах при давлении 60-300 МПа с использованием временных технологических связок (вода, растворы фенолоформальдегидной смолы – ФФС – и поливинилбутирала в этиловом спирте). ФФС служила также в качестве углеродной добавки в состав композита (коксовый остаток после термоллиза в аргоне – около 55 %). Добавку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводили в виде продукта термоллиза насыщенного раствора хлористой соли алюминия [9]. После сушки при 350 К до постоянной массы прессовки подвергали термообработке в течение определенного времени в закрытом контейнере под углеродной засыпкой (активированный уголь) при фиксированной температуре. Относительная плотность образцов составляла около 0,6. Контролировали изменение массы образцов, их плотность, линейные размеры, а также фазовый состав. Плотность компактов правильной формы определяли по массе и объему, относительную плотность вычисляли по отношению к теоретической плотности беспористого композита заданного состава в предположении аддитивного вклада фазовых компонентов.

Анализ процесса окисления, записываемого в виде суммарной реакции



проводили на основе данных термогравиметрии, представленных в координатах  $\alpha, \tau$  (степень превращения – время) и  $\alpha, T$  ( $T$  – температура). Величину  $\alpha$  выражали через  $m_0$  (масса образца исходная),  $m_\infty$  (масса образца при полном окислении в соответствии с уравнением (1)) и  $m_\tau$  (масса образца в момент времени  $\tau$ ):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_\infty} \cdot 100. \quad (2)$$

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены термограммы изотермического окисления порошков TiB<sub>2</sub> (кинетические кривые) в координатах  $\alpha, \tau$ . Стадии нагрева и выдержки в аргоне на графиках исключены. Начальный резкий прирост массы на термограммах при всех изученных температурах объясняется ускоренным окислением слабозащищенной поверхности и самых мелких фракций порошка, имеющих наибольшую удельную поверхность, при этом на более крупных частицах формируется оксидный слой, замедляющий дальнейшее окисление. Как видно, уже при небольшой температуре 770 К окисление идет достаточно интенсивно. Наиболее эффективно порошки окисляются в области температур 970-1170 К, что объясняется изменениями в структуре защитной окалины [7]. Уже через 1 ч контакта с воздухом полному окислению подвергается 25-35 % первоначальной массы образца СВС и порядка 80-90 % – КТС. Окисление СВС-порошка происходит медленнее из-за более низкой дисперсности и, возможно, влияния примесей на кислородную проницаемость окалины.

Окалина, образующаяся на плотной диборидной керамике [5], достигает 50 мкм толщины за 10 ч окисления на воздухе при 1073 К (это соответствует 12-15 мкм по толщине прореа-

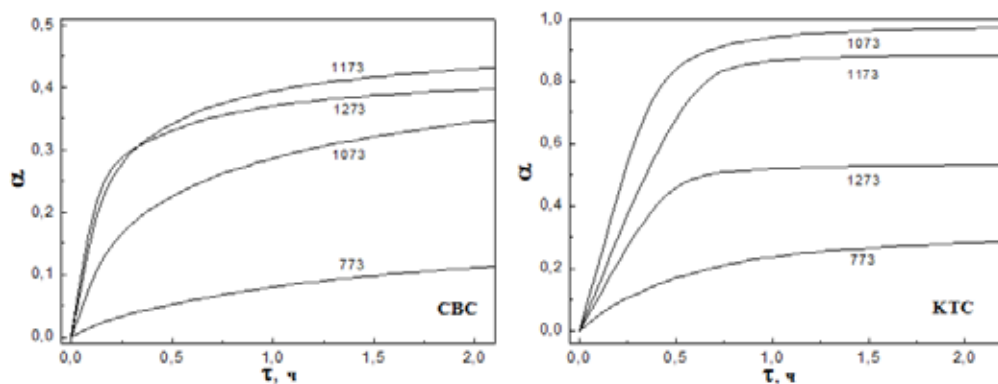


Рис. 2. Кинетические кривые окисления порошков  $\text{TiB}_2$  различной дисперсности

Fig. 2 Oxidation kinetics of the  $\text{TiB}_2$  powders of different size

гировавшего поверхностного слоя  $\text{TiB}_2$ ), что подтверждает возможность полного окисления в указанных условиях не только мелких фракций и порошков размером менее 5 мкм, но и более крупных – порядка 30-40 мкм.

Из изложенного следует, что порошки  $\text{TiB}_2$ , независимо от их особенностей, окисляется интенсивно уже при относительно невысоких температурах 800-1000 К: мелкие порошки до 5 мкм полностью превращаются в оксиды за несколько часов, более крупные – 40-100 мкм – за несколько суток. Таким образом, при прямом доступе воздуха к пористому порошковому изделию на основе  $\text{TiB}_2$ , работающему при температуре выше 770 К, для окислительной деградации материала требуется относительно короткое время, определяемое лишь скоростью диффузии кислорода по пористой структуре к внутренним областям этого изделия. Причем высокая дисперсность исходного порошка  $\text{TiB}_2$  является отрицательным фактором.

Эксперименты по окислению порошков  $\text{TiB}_2$  в слабоокислительной среде (товарный аргон, ГОСТ 10157-79, объемная доля  $\text{Ar}$  не менее 99,987 %, кислорода – не более 0,002 %) показывают, что при нагреве от 800 до 1473 К в течение около 1 ч образцы, находящиеся в открытом тигле, прибавляют в весе порядка 10 %, а также имеют характерные ДСК-сигналы около 790, 880 и 1000 К, относящиеся к процессу окисления [6]. Эти результаты согласуются с литературными данными [10] по окислению  $\text{TiB}_2$  в газовых смесях, содержащих малые контролируемые количества кислорода: (1) – аргон+10 ppm  $\text{O}_2$  и (2) – аргон+0,05 ppm  $\text{O}_2$ . Первая смесь соответствует товарному аргону средней степени чистоты, вторая – специально очищенному аргону. Окислительный процесс зафиксирован в обеих смесях. В период нагревания от 670 до 1170 К за время около 0,5 ч приращение массы образцов  $\text{TiB}_2$  составило 2,56 и 0,78 % соответственно.

Таким образом, присутствие  $\text{O}_2$  в рабочей атмосфере катодного материала даже при таком малом содержании, как  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  %, может быть причиной заметной окислительной деградации, не катастрофичной лишь в течение ограниченного времени обжига или эксплуатации изделий из рассматриваемых композитов.

Термообработка окисляющихся материалов в защитной атмосфере под углеродной засыпкой (или углеродной, коксовой постелью) широко используется в химической технологии. При

этом обычно считается, что такая среда обладает восстановительным потенциалом и надежно защищает материалы от окисления. Однако нами было установлено, что при обжиге пористых катодных композитов всех основных составов (компакты  $\text{TiB}_2$  без добавочных гетерогенных компонентов,  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiB}_2/\text{C}$ ,  $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ ) наблюдается их химическое взаимодействие с газовой фазой, приводящее к значительному росту массы образцов. Рассмотрим далее результаты, полученные на компактах  $\text{TiB}_2$ . На других композитах закономерности соблюдаются с учетом более низкого содержания диборида.

На рис. 3 представлены результаты кинетических экспериментов на образцах из СВС-порошка (размер  $4 \times 7 \times 24$  мм), обожженных в закрытом контейнере под углеродной засыпкой при указанных на графике температурах. Изотермы  $\alpha, \tau$  свидетельствуют, что в процессе обжига масса образцов возрастает за счет взаимодействия  $\text{TiB}_2$  с газовой фазой. Возможные процессы, вызывающие это явление, – окисление диборида и диспропорционирование СО с выделением твердого углерода [11, 12]. Протекание обоих процессов подтверждает рентгенофазовый анализ образцов после обжига: кроме основного фазового компонента  $\text{TiB}_2$  обнаруживаются продукты  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiBO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а также оксикарбиды переменного состава  $\text{TiC}_x\text{O}_y$  [13] и углерод в виде графита, интенсивность рефлексов которых закономерно зависит от температуры и времени термообработки (рис. 4). Борная кислота здесь появляется в результате гидратации борного ангидрида при хранении и обработке образцов на воздухе.

Конденсация углерода в отсутствие катализаторов невелика, и поэтому очевидно, что при температурах 970–1170 К основной процесс – это окисление  $\text{TiB}_2$  и за ограниченное время – 15 ч – ему подвержена заметная часть (10–15 %) от исходного количества диборида в образце.

Кинетические кривые (рис. 3) удовлетворительно описываются параболической зависимостью, что свидетельствует о диффузионных ограничениях кинетики процесса. На рис. 3 результаты представлены в координатах  $\alpha, \sqrt{\tau}$  с соответствующими уравнениями и коэффициентами корреляции. Уравнения позволяют оценить время полного превращения ( $\alpha=100$  %)

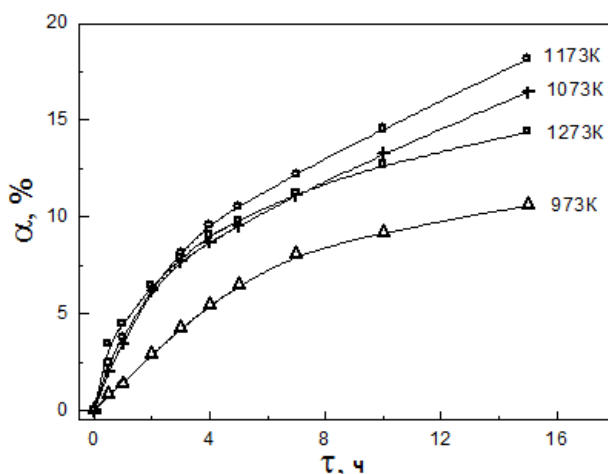


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия прессовок  $\text{TiB}_2$  с атмосферой углеродной постели

Fig. 3 Kinetic curves of interaction of the  $\text{TiB}_2$  compact in reducing atmosphere

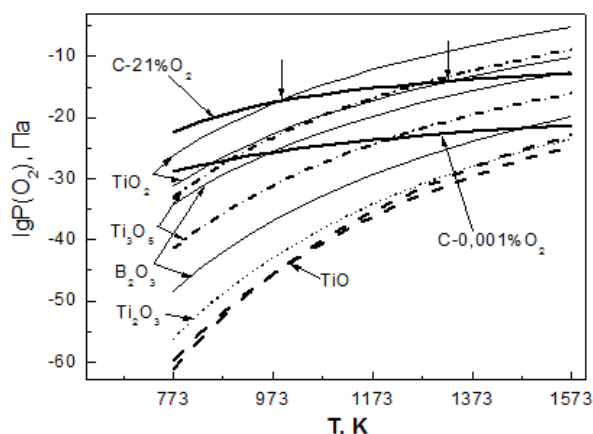


Рис. 4. Совмещенный график парциального давления  $\text{O}_2$  в системе С–воздух (21 %  $\text{O}_2$ ), С–0,001 %  $\text{O}_2$  с кривыми упругости диссоциации оксидов

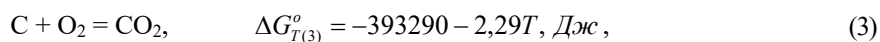
Fig. 4.  $\text{O}_2$  partial pressure and elastic dissociation curves for C–air (21%  $\text{O}_2$ ), C–0.001%  $\text{O}_2$  systems

порошка диборида дисперсностью -44 мкм в слое смачиваемого покрытия толщиной 4 мм на подине электролизера, находящемся в контакте с указанной атмосферой, например при 973 К  $\tau \approx 930$  ч, т.е. порядка 40 сут (что много меньше срока службы ванны).

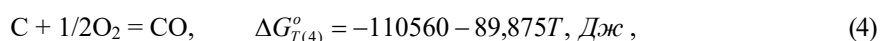
Следует заметить, что для потери основного функционального свойства материала – смачиваемости алюминием – не требуется полной окислительной деградации диборидного компонента в композите. Уже после окисления половины  $\text{TiB}_2$  в приповерхностном слое смачиваемость катода оказывается под вопросом, а с учетом ускоренного окисления мелких фракций это наступит еще раньше.

Рассмотрим термодинамический аспект этого химического взаимодействия, так как ранее вопрос, по-видимому, не изучался и не отражен в литературе. Газовая фаза в этом случае образуется в результате реакции кислорода воздуха с углеродом, присутствующим в избытке, и состоит в основном из азота и монооксида углерода, а также определенной доли углекислого газа, зависящей от температуры. Но в результате термической диссоциации  $\text{CO}_2$  в смеси присутствует также в малом количестве кислород, который и задает уровень окислительной способности данной газовой среды. В системе углерод–воздух при повышенных температурах идут следующие основные реакции (с соответствующими зависимостями их изобарного потенциала от температуры) [11]:

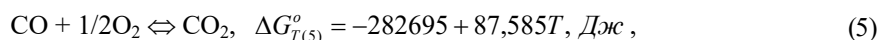
– полного горения



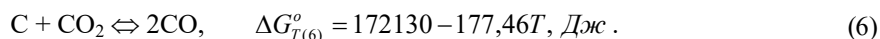
– неполного горения



– догорания монооксида



– газификации углерода



Как известно, реакции (3, 4) – кинетически необратимые, а (5, 6) – обратимые. Причем реакция, обратная (5), обеспечивает равновесное содержание кислорода и окислительный потенциал газовой смеси в системе С-О<sub>2</sub>.

На рис. 4 представлены результаты термодинамических расчетов зависимости парциального давления кислорода P<sub>O<sub>2</sub></sub> в системе С–воздух (21 % О<sub>2</sub>) и С–обедненный воздух (0,001 % О<sub>2</sub> – по-существу, очищенный азот или аргон) от температуры, совмещенные с литературными данными [14-16] по упругости диссоциации оксидов титана и бора. Данные по упругости диссоциации имеют, как правило, значительный разброс, на графике приведены наиболее близко согласующиеся между собой результаты.

Температурная зависимость P<sub>O<sub>2</sub></sub>, T имеет меньший наклон по сравнению с подобными зависимостями упругости диссоциации оксидов и пересекает их для TiO<sub>2</sub> при температуре в интервале 1000-1300 К (на рис. 4 точки пересечения показаны стрелками). В то же время соответствующие кривые низших оксидов Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO лежат ниже. Это означает, что при термообработке оксидов титана в атмосфере углеродной засыпки при температуре ниже 1300 К может наблюдаться восстановление диоксида, но низшие оксиды Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO во всем рассмотренном интервале температур не восстанавливаются. То есть окисление TiB<sub>2</sub> при температурах ниже 1300 К может происходить с образованием высшего оксида, в то время как выше указанного интервала в продуктах остаются оксиды все меньших степеней окисления. Борный ангидрид вплоть до температуры ~1600 К остается стабильным.

Обеднение газовой смеси по кислороду снижает температуру восстановления диоксида (рис. 4, кривая С–0,001 % О<sub>2</sub>), но окисление TiB<sub>2</sub> и в таком случае происходит во всем рассматриваемом ΔT до низших оксидов титана и оксида бора и, возможно, до бората титана TiBO<sub>3</sub>. К сожалению, термодинамические характеристики TiBO<sub>3</sub> в литературе отсутствуют, как это отмечают и другие авторы, что не позволяет провести соответствующие расчеты.

Таким образом, окислительная деградация диборида титана при рассматриваемых температурах в атмосфере, формирующейся в контакте С-О<sub>2</sub> при избытке углерода, происходит с измеримой скоростью и может существенно ограничивать срок службы смачиваемого алюминием катода в виде покрытия или объемных изделий на основе этого химического соединения.

Механизм гетерогенных взаимодействий в системе TiB<sub>2</sub>-С-О<sub>2</sub> не изучен, весьма сложен и требует детального исследования. Наряду с возможностью протекания суммарной реакции (2) полного окисления TiB<sub>2</sub> авторы работы [17], например, обоснованно (с учетом поправок на синтез оксикарбида) считают, что окисление диборида может осуществляться по реакции



для инициации которой требуется всего порядка  $5 \times 10^{-16}$  Па О<sub>2</sub>. Такое давление кислорода обеспечивается за счет диссоциации остаточного углекислого газа в системе углерод–воздух при температуре до ~1400 К (рис. 4).



### Заключение

Окислительная деградация диборидсодержащих катодных материалов в воздушной среде, а также в слабоокислительных газовых смесях, содержащих до  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  % кислорода, происходит с измеримой скоростью, не катастрофичной для сохранения смачиваемости катода алюминием лишь в течение ограниченного времени эксплуатации электролизера.

Обжиг пористых порошковых материалов под углеродной постелью вызывает окисление TiB<sub>2</sub> до оксидов TiO<sub>2</sub>, TiBO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксикарида TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, которые неустойчивы в контакте с расплавами алюминия и электролита, что ведет к потере смачиваемости катода. Полное окисление слоя смачиваемого покрытия катода толщиной порядка 4 мм из порошка TiB<sub>2</sub> дисперсностью -44 мкм в такой атмосфере происходит в течение нескольких десятков суток, что много меньше срока службы алюминиевого электролизера (5-8 лет).

Рассмотренные процессы окислительной деградации диборидного компонента в смачиваемом алюминием катодном материале имеют место в период изготовления объемных изделий при их обжиге в защитных атмосферах, во время пуска электролизера, когда катод практически не защищен от контакта с окислительными газами O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, а также в самом технологическом процессе электролиза. Уже на первых двух этапах окисление функционального компонента TiB<sub>2</sub> может быть существенным и очень сократит срок службы катода в режиме смачивания.

Эффективное применение катода с диборидным смачиваемым покрытием в технологии электролиза алюминия требует новых научно-технических и конструктивных решений для исключения доступа воздуха в рабочее пространство катода и на всех предварительных этапах его термообработки.

**Работа выполнена в рамках Договора с Минобрнауки России № 02.G25.31.018 (проект «Разработка сверхмощной, энергоэффективной технологии получения алюминия РА-550»).**

### Список литературы

- [1] Ibrahiem, M.O., Foosnes, T., Oye, H.A. Properties of pitch and furan-based TiB<sub>2</sub>-C cathodes. *Light Metals: 2008 TMS Annual Meeting, New Orleans*, 2008, 4, 1013–1018.
- [2] Li, J., Lu, X.-j., Lai, Y.-q., Li, Q.-y., Liu, Y.-x. Research progress in TiB<sub>2</sub> wettable cathode for aluminum reduction. *JOM*, 2008, 8, 32–37.
- [3] Serebryakova, T.I., Neronov, V.A. and Peshev, P.D. *Vysokotemperaturnye boridy* (High-Temperature Borides). Moscow: Metallurgiya, 1991.
- [4] Voitovich, V.B., Lavrenko, V.A., Adejev, V.M. High-temperature oxidation of titanium diboride of different purity. *Oxid. Met.*, 1994, 42, 145–161.
- [5] Koh, Y.H., Lee, S.Y., Kim, H.E. Oxidation behavior of titanium boride at elevated temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, 239–241.
- [6] Иванов, В.В., Черноусов, А.А., Иртюго, Л.А. Термические процессы взаимодействия TiB<sub>2</sub> с воздухом. *Огнеупоры и техническая керамика*, 2012, 1-2, 9–15.
- [7] Ivanov, V.V., Blokhina, I.A., Kirik, S.D. High temperature oxidation kinetics of TiB<sub>2</sub> powders in air, *Oxid. Met.*, 2014, 82(1), 71–84.

- [8] Иванов, В.В., Блохина, И.А., Кирик, С.Д. Синтез TiB<sub>2</sub> карботермическим восстановлением оксидов при пониженных температурах. *Журн. прикл. химии*, 2013, 86(11), 1698–1703.
- [9] Ivanov V.V., Kirik S.D., Shubin A.A., Blokhina I.A., Denisov V.M., Irtugo L.A. Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products. *Ceramics International*, 2013, 39, 3843-3848.
- [10] Kulpa, A., Troczynski, T. Oxidation of TiB<sub>2</sub> Powders below 900 °C. *J. of the American Ceramic Society*, 1996, 79(2), 518-520.
- [11] Борнацкий, И.И. *Теория металлургических процессов*. Киев-Донецк: Вища школа, 1978, 287 с. [Bornatsky, I.I. *The theory of metallurgical processes*. Kiev-Donetsk: Vishcha school, 1978, 287 p. (in Russian)]
- [12] Slovetzkii, D.I., Chistov, E.M. Catalytic Processes on Membrane Palladium Alloys: I. Carbon Monoxide Disproportionation. *Kinetics and Catalysis*, 2010, 51(2), 255-265.
- [13] Davydov D.A. Preparation of Nanostructured TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. *Inorganic Materials*, 2013, 49 (1), 62-65.
- [14] *Физико-химические свойства окислов*. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978, 471 с. [*Physico-chemical properties of oxides*. Ed. G.V. Samsonov. M.: Metallurgy, 1978, 471 p. (in Russian)]
- [15] Кубашевский, О., Олкок, С.Б. *Металлургическая термохимия*. Москва: Металлургия, 1982, 390 с. [Kubashevsky, O., Olkock, S.B. *Metallurgical thermochemistry*. Moscow: Metallurgy, 1982, 390 p. (in Russian)]
- [16] *Термодинамика оксидов*. Справочник. Под ред. И.С. Куликова. Москва: Металлургия, 1986, 344 с. [*Thermodynamics of oxides*. Ed. I.S. Kulikova. Moscow: Metallurgy, 1986, 344 p. (in Russian)]
- [17] Dionne, M., Gilies, L., Mirchi A. Microscopic characterization of a TiB<sub>2</sub>-carbon material composite: raw materials and composite characterization. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 23A, 2649-2656.